



⑯ Patentschrift
⑯ DE 196 39 165 C 2

⑯ Int. Cl.⁷:
C 09 B 67/02
C 09 B 67/48
C 09 D 5/29

⑯ Aktenzeichen: 196 39 165-2-43
⑯ Anmeldetag: 24. 9. 1996
⑯ Offenlegungstag: 5. 6. 1997
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 16. 10. 2003

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑯ Erfinder:
Müller-Rees, Christoph, Dr., 82049 Pullach, DE;
Haberl, Georg, 84489 Burghausen, DE; Burghart,
Werner, 84375 Kirchdorf, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 44 16 191 A1
EP 06 01 483 B1

⑯ Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit

⑯ Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit nach ihrem Einbringen in die Matrix gezielt raum- und/oder flächenselektiv in der Matrix verkippt werden, wobei
die Verkipfung der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix erfolgt, oder
die Verkipfung der Helixachse der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit durch gezielte An- oder Abreicherung der Pigmente in der Matrix erfolgt, oder
die Verkipfung der Helixachse der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit durch Verwendung von Pigmenten unterschiedlicher Konzentration in der Matrix erfolgt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit.

[0002] Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit sind beispielsweise aus EP-B-601483 (entspricht US-5,362,315) bzw. DE-A-44 16 191 bekannt. DE-A-44 16 191 offenbart dabei ausschließlich Verfahren, welche die gleichmäßige Ausrichtung der räumlichen Helixachsen über die Fläche (nach dem Mosaikprinzip) bewirken, um Ganzflächenfarbeffekte möglichst vollständig zu erreichen.

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix

gemäß kennzeichnendem Teil von Anspruch 1.

[0004] Die Verkippung der Helixachse der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix oder durch Verwendung von Pigmenten unterschiedlicher Konzentration in der Matrix.

[0005] Unterschiedliche Pigmentkonzentrationen in einer Matrix können beispielsweise beim Mehrkomponentenspritzguß durch Variation der relativen Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten hergestellt werden. Die Pigmente sind dabei in mindestens einer Komponente enthalten. Beim Einkomponentenspritzguß bzw. Kalandrieren bzw. Extrusion bzw. Extrusionsblasformen lässt sich die unterschiedliche Pigmentkonzentration in der Matrix durch Verwendung von Einzelkomponenten verschiedener Viskosität oder bei der Coextrusion durch Zusammenführung der Einzelkomponenten erreichen.

[0006] Eine andere Möglichkeit, unterschiedliche Pigmentkonzentrationen zu erzielen, besteht darin, daß eine Matrix mit eingeearbeiteten Pigmenten in einen Kneter, z. B. einem Stempelkneter, geknetet wird, wobei Knetwirbel entstehen.

[0007] Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung unterschiedlicher Pigmentkonzentrationen in einer Matrix besteht darin, daß beim Beschichten von Trägerbahnen zur pigmenthaltigen Matrix kurz vor ihrer Auftragung auf der Trägerbahn lokal unterschiedliche Mengen einer Zuminischkomponente hinzugefügt werden. Das hat verschiedene Pigmentkonzentrationen beim Auftragungsprozeß zur Folge.

[0008] Eine unterschiedlich gerichtete Bewegung der Pigmente in einer Matrix kann beispielsweise auch dadurch erzielt werden, daß die Matrix durch Einwirkung mechanischer Kräfte verformt wird. Dabei entstehen lokal unterschiedliche Fließbewegungen der Matrix, welche zum Verkippen der Pigmente führen. Beispiele für das Erzeugen von mechanischen Kräften sind Verpressen, Spritzguß oder Tiefziehverfahren.

[0009] Eine Matrix kann statt durch Einwirkung mechanischer Kräfte auch durch Einwirkung von anderen Substanzen verformt werden, wobei durch chemische Wechselwirkungen unterschiedliche Fließmengen der Matrix auftreten.

[0010] Bei allen Verfahren, die mit lokal unterschiedlichen Pigmentkonzentrationen arbeiten, sollte vorzugsweise darauf geachtet werden, daß die Pigmente in einer solchen Konzentration in der Matrix vorliegen, daß lokal Stapelfeffekte der Pigmente auftreten. Durch derartige Effekte werden dann die Pigmente nicht einheitlich im Raum ausgerichtet.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Materialien mit raum- oder flächenselektiven winkelabhängigen Farbeffekten, die sich mit Variation der Beleuchtungs- oder Beobachtungskonfiguration struk-

turelementspezifisch verändern unter Verwendung einer einheitlichen Pigmentspezies mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren hebt raum- und/oder flächenselektiv das Mosaikprinzip, welches in DE-A-44 16 191 offenbart ist, auf.

[0013] Matrixsysteme, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Wasserlacke, wässrige Dispersionen, PMA, SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-AC-Copo-Harze, ACR, EVA, ACR/PVC Propriopolymer, EVA/PVC Propriopolymer, wasserlösliche Bindemittel, Schellack, Maleinharze, Kolophonium mod. Phenolharze, lineare und verzweigte gesättigte Polyester, amino-plastvernetzte gesättigte Polyester, Fettsäure mod. Alkydharze, plastifizierte Harnstoffharze, wasserverdünnbare Bindemittel, PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzemulsionen, Siliconharzemulsionen, Pulverlacke, Pulverlacke für TRIBOES, Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Beschichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EPSP-Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze, Pulverlacke für Wirbelsintern, Thermoplastisierte EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE, PVC, PVC

20 Co- und Propriopolymer, lösemittelhaltige Lacke, Ein- und Zweikomponenten-Lacke, Schellack, Kolophonium-Harze, Maleinharze, Nitrocellulosen, kolophoniummodifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende gesättigte Polyester, aminoplastvernetzte gesättigte Polyester, Isocyanat

25 vernetzende gesättigte Polyester, selvvernetzende gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren, Leinööl-Alkydharze, Sojähärze, Sonnenblumenölalkydhärze, Saf-florölalkydhärze, Ricinemalkydhärze, Holzöl/Leinöölalkydhärze, Mischolelkalydhärze, harzmodifizierte Alkydharze,

30 styrol/vinyltoluolmodifizierte Alkydharze, acrylierte Alkydharze, urethanmodifizierte Alkydharze, silikonmodifizierte Alkydharze, epoxidmodifizierte Alkydharze, Isophthalsäure Alkydharze, nichtplastifizierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melaminharze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(MA)-Homo- bzw. Copolymerisate, nichtvernetzende P(MA)-Homo- bzw. Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, selbstvernetzende P(MA)-Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P(MA)-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernetzende P(MA) Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P(MA) Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copolymerisationsharze, ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, organisch lösliche Celluloseverbindungen, Silicon-Kombi-

35 harze, PUR-Harze, EP-Harze, peroxidhärtende ungesättigte Kunsthärze, strahlenhärtende Kunsthärze photoinitiatorträchtig, strahlenhärtende Kunsthärze photoinitiatorträchtig, Lösmittelelle Lacke, Isocyanat vernetzende gesättigte Polyester, PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeits härtend, EP-Harze, Kunststoffe, z. B. unvernetzte, teil-

40 vernetzte und vernetzte oder vernetzende Kunststoffe wie beispielsweise: AAS - Methacrylat-Acryl-Styrol, ABS - Acrylnitril-Butadien-Styrol, ACM - Acrylester-Kautschuk, ABS - Acrylnitril-Ethylenpropyl-Styrol, AMMA -

45 Acrylnitrilmethylmethacrylat, ANM - Acrylester-Kautschuk, APP - Ataktisches Polypropylen, ASA - Acrylnitril-Styrol-Acrylester, BR - Cis-1,4-Polybutadien, BS - Butadien-Styrol, CA - Celluloseacetat, CAB - Celluloseacetobutyrate, CAP - Celluloseacetopropionat, CF - Kreosolformaldehyd, CM - chlorierter Polyethylen-Kautschuk, CMC - Carboxymethylcellulose, CN - Cellulosenitrat, CO - Epichlorhydrin-Kautschuk, CP - Cellulosepropionat, CR - Chloropen-Kautschuk, CSM - Chlorsulfonylpolyethylen.

CTA – Cellulosetriacetat, DAIP – Diallylisophthalat, DAP – Diallylphthalat, EC – Ethylcellulose, ECB – Etylen-Cop-Bitumen, ECITE – Ethylenchlorotrifluorethylen, EEA – Ethylen-Ethylacrylat, EMA – Etylen-Metacrylat, EP – Epoxyd, EPDM – Ethylen-Propilen-Terpolymer, EPE – Epoxidharzester, EPM – Ethylen-Propyen-Kautschuk, EPS – expandiertes Polystyrol, ETE – Etylen-Tetrafluorethylen, EVA, EVAC – Etylen-Vinylacetat, EVAL, EVOH – Ethylenvinylalkohol, FEP – Perfluorethylenpolymer, FF – Furanharze, FMQ – fluormodifizierter Siliconkautschuk, FPM – Fluorokautschuk, Hgw – Hartgewebe, HM – Hartmatthem, Hp – Hartpapier, IIR – Butylkautschuk, IPDI – Isophorondiisocyanat, IR – Cis-1,4-Polysopren-Kautschuk, MBS – Methylenmethacrylat-Butadien-Kautschuk, MC – Methylellulose, MDI – Diphenylmethanodiisocyanat, MF – Melaninformaldehyd, MMA – Methylmethacrylat, MPF – Melanin-Phenol-Formaldehyd, MQ – Methylsilikonkautschuk, NBR – Nitrikautschuk, NCR – Acrylnitril-Chloropren-Kautschuk, NC – Nitrocellulose, NDI – Naphthylendisocyanat, NR – Naturkautschuk, PA – Polyamid, PAI – Polyamidimide, PAN – Polyacrylnitril, PBT(P) – Polybutylenterephthalat, PC – Polycarbonat, PCD – Polycarbodiimid, PCTFE – Polychlortrifluorethen, PDAP – Polydiallylphthalat, PE – Polyethylen, PEBA – Polyether-Block-Amide, PEC – Polyestercarbonat, PE-C – Chloriertes Polyethylen, PEEK – Polyacryletheketon, PEI – Polyetherimid, PFO, PHOX – Polyethylenoxid, PEP – Polyethylenpolyamide, PES – Polyethersulfon, PET(P) – Polyethylenterephthalat, PEV, PEX – vernetztes Polyethylen, PF – Phenol-Formaldehyd, PFA – Perfluoralkoxy-Cop., PFEPE – Polytetrafluorethylenperfluorpropylen, PHA – Phenacylharze, PI – Polyimid, PIB – Polyisobutylene, PIR – Polyisocyanat, PMI – Polymethacryimid, PMMA – Polymethylmethacrylat, PMP – Poly-4-methylenepent-1, PMQ – phenylmodifizierter Silikonkautschuk, PMS – Poly-Metylstyrol, PO – Polyolefine, POM – Polyoxymethylene, PP – Polypropylen, PP-C – chloriertes Polypropylen, PPE – Polyphenylenether, PPMS – Polyparaphenylmethystyrol, PPO – Phenylenoxid, PPOX – Polypropylenoxid, PPS – Polyphenylensulfid, PPSU – Polyphenylensulfon, PS – Polystyrol, PSBR – Pyridin-Styrol-Butadien-Kautschuk, PSU – Polysulfon, PTPE – Tetraethylterephthalen, PTP – Polyterephthalate, PUR – Polyurethan, PVAC – Polyvinylacetat, PVAL – Polyvinylalkohol, PVB – Polyvinylbutyral, PVC – Polyvinylchlorid, PVC-C – Chloriertes Polyvinylchlorid, PVDC – Polyvinylidenchlorid, PVDF – Polyvinylidenfluorid, PVE – Polyvinylether, PVF – Polyvinylfluorid, PVFM – Polyvinylformal, PVK – Polyvinylkarbazol, PVP – Polyvinylpyrrolidon, RF – Resorcin-Formaldehyd, SAN – Styrol-Acrylnitril, SBR – Styrol-Butadien-SBR – Styrol-ButadienKautschuk, SI – Silicon, SMA – Styrolmaleinhydrid-Cop., SMS – Styrol-Methylstyrol, SP – Gesättigte Polyester, TAC – Triallylcyanurat, TDI – Toluoldiisocyanat, TFA – Fluor-Alkoxy-Terpolymer, TMDI – Trimethylhexamethylenediisocyanat, TPU – Thermoplastische Polyurethane, UF – Harnstoff-Formaldehyd, UP – Ungesättigte Polyester, VAC – Vinylacetat, VC – Vinylchlorid, VCE – Vinylchlorid-Ethylen-Cop., VCEVA – Vinylchlorid-Ethylen-Vinylacetat, VCOA – Vinylchloridoktaketal, VCVD – Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, VMQ – vinylmodifizierter Silikonkautschuk, VPE – vernetztes Polyethylen, VF – Vulkanfeber, XPS – extrudiertes, expandiertes Polystyrol, Co- und Ptfropfpolymere, Kautschuke z. B. Silicon-Kautschuk, Öle, wie Siliconöl.

[0014] In die Matrix werden Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit mit in der Praxis üblichen Methoden, wie sie beispielsweise in EP-B-601483 (entspricht US-5,362,315) bzw. DE-A-44 16 191 beschrieben sind, eingeearbeitet.

[0015] Die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit werden in Mengen von 0,01–70, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew-% (bezogen auf das Gesamtgewicht) in die jeweilige Matrix eingearbeitet.

[0016] Mittels des erfundungsgemäßen Verfahrens hergestellte Materialien lassen sich, wie die folgende nichtabschließende Aufzählung der möglichen Anwendungsgebiete zeigt, auf den unterschiedlichsten Gebieten verwenden:

Bau (Innenräume, Fassaden, Tapeten, Türen, Fenster, Innenverkleidungen, Geschenkartikel, Schreibutensilien, Emballagen, Brillengestänge, Fahrzeuge (Kraftfahrzeug, Schienenfahrzeug, Lufthaftrzeug, Zweiradfahrzeug), Fahrzeugbehör, Sportartikel, Spielobjekte, Textil, Knöpfe, Leder, Kosmetik, Schmuck, Haushalt (Geschirr, Möbel, Haushaltsgeräte), Druckerzeugnisse (z. B. Kartonagen, Verpackungen, Tragetaschen, Papiere, Etiketten, Folien), Dokumente, Scheekarten, bargeldlose Zahlungsmittel, Banknoten, Dekorfolien oder Elemente, Werbeträger, Möbelfolien, Phonofolien, Büromittelbedarf, (z. B. Ordnerücken, Dokumentenmappen), Photoalben, Telefonkarten, Scheck- und Kreditkarten, Visitenkarten, Key-card, ID-Cards, Luftkarten, Eintrittskarten, Plomben, Fußbodenbeläge (Pasten- und Thermoplast-Technologie) Fliesen, Prägeföliene, Blechkschierfolien, Kaschierfolie für Fensterprofile, Etikettentfolien, Beschriftungen für z. B. Boote, Surfboote, Snowboard, Ski, Glasbeschichtungen, Bedrucken von Glas, Wintergarnituren, Segel bzw. Einsätze für Segel, Gießfolien, Spiegelfolien, Lampenschirmfolien, Kunstleder, Dekorfolien für KFZ innen und außen (z. B. Wurzelholz Ersatz, Crash pad Folien, Türseitenverkleidung, Zierleisten), Textiles Bauen, Zelte, Zeltfenster, Planen, Markisen, Gehäuse, z. B. Telefon, EDV-Anlagen, Modesketen z. B. Brillen, Schmuck, Uhren, Uhrbänder, Schlazgäthe, witterungsbeständige Folie für Skier, Sport- und Freizeitbekleidung sowie Ausrüstung, z. B. Einsätze bei Sportschuhen, Regenschutz, Sonnenschutz (Schirme, Markisen), Badehauben, Verpakkungen, Selbstklebefolien, Diskettenhüllen, Spielzeug, Bauplatten, Teppiche, Tapeten, Wandbeschichtungen, Sanitärbereich z. B. Duschkabinen, Hohlkörper, Gehäuse.

[0017] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1a

Kunstleder aus Weich-PVC/Thermoplast

Rezeptur

- 100 Tle. Polyvinylchlorid käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® VH 315/100 bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,
- 50 Tle. Weichmacher käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® D1DP bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning
- 2,5 Tle. Stabilisator käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Bäröstab® BZ 555 bei der Fa. Bärloher, München,
- 1 Tl. Rußpaste käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Sicotop® schwarz bei der Fa. BASF, Ludwigshafen,
- 100 Tle. Polyvinylchlorid käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® H 70 DF bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,
- 55 Tle. Weichmacher käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® D1DP bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,
- 2,5 Tle. Stabilisator käuflich erhältlich unter der Be-

zeichnung Sicostab® 241 bei der Fa. BASF, Ludwigshafen,

0,5 Tl. Antioxidantien käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Irganox® 1010 bei der Fa. CIBA-Additive, Bensheim,

0,2 Tl. UV-Absorber käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Tinmin 312 bei der Fa. CIBA-Additive, Bensheim,

10 Tl. plättchenförmiger Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit (Korndurchmesser 10 bis 45 µm).

[0018] Die plättchenförmigen Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit wurden hergestellt wie in Beispiel 4 von EP-A-686 674 beschrieben, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Pigmentfraktion durch 5minütige Mahlung in einer Universalmühle und anschließendes Sieben mit einem Analysensieb mit einer Maschenweite von 40 µm gewonnen wurde.

Mischungsaufbereitung

[0019] Die Bestandteile der Rezeptur a und b wurden jeweils für sich in einem Flügelmeischer (Fa. Henschel) so lange gemischt, bis sie eine Temperatur von 120°C erreicht (3600 Upm) haben. Anschließend wurde die Mischung auf 40°C abgekühlt (600 Upm).

[0020] Die Mischung a) wurde dann in einem Planetenwalzenextruder (Fa. Ide) bei 180°C vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,3 mm (Kalandergeschwindigkeit 2 m/min.) verarbeitet.

[0021] Anschließend wurde Mischung b) wie oben beschrieben vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,3 mm (Kalandergeschwindigkeit 2 m/min.) verarbeitet.

[0022] Die Folie aus Mischung b) (Folientemperatur 190°C) wurde auf die Folie aus Mischung a) (Folientemperatur ca. 190°C) aufkaschiert. Man erhält eine Folie mit 0,6 mm Folienstärke. Die so erhaltene Verbundfolie wurde gleich anschließend um eine Prägewalze geführt (Folie b auf Prägewalze antiegend, Aufpreßdruck 5 N/mm²), wobei die Prägewalze ein lederartiges Muster (Dimension der Vertiefung: ca. 0,1–0,3 mm, Flächenausdehnung ca. 0,5–5 mm²) hatte. Die lederartige Struktur war dabei unregelmäßig bezüglich der Verwerfungen und der Flächenausdehnungen.

[0023] Beim Prävgorgang mit einer lederartigen Struktur werden bestimmte Flächenanteile der Folie b verdrängt und zu anderen Flächenanteilen verschoben, so daß An- und Abreicherungen von Material auftreten. Die in Folie b eingearbeiteten Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit werden dabei in unterschiedlichen Konzentrationen und unterschiedlicher Ausrichtung ihrer Helixachsen auf die Flächenanteile verteilt, so daß das in EP-A-686 674 beschriebene Mosaikprinzip durch den Prävgorgang gemäß der reliefartigen Struktur gestört ist. Daraus resultiert ein Farbeffekt, der sich nicht einheitlich je nach Betrachtungswinkel von grün nach blau verändert, sondern ein Farbeffekt, der zusätzlich die Strukturierung nachzeichnet: Die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit sind – wie das Material selbst – an den Erhebungen angereichert und verstärken die Intensität des Farbeindrucks, gleichzeitig ist aufgrund der leichten Verkipfung an bestimmten Stellen der Erhebungen eine blaue Farbe zu sehen, wohingegen an anderen Stellen der Erhebungen sowie in den Absenkungen eine grüne Farbe zu erkennen ist.

Beispiel 1b

[0024] Es wurde wie in Beispiel 1a verfahren, wobei die Prägung folgendermaßen erfolgte: Die Prägewalze hatte keine Vertiefungen (glatte Walze). Nach Herstellung von Folie a) und Folie b) wie beschrieben wurde Folie b) um die glatte Prägewalze geführt (Folie b) auf Prägewalze anliegend, Anpreßdruck 1 N/mm², wobei zusätzlich ein Prägepapier (Silicon-beschichtetes Papier mit leicht ausgeprägter

10 Lederstruktur, erhältlich bei Fa. Scheufelen, Lemmingen, Dimension der Vertiefung 0,05–0,1 mm, Flächenausdehnung ca. 0,5 mm²) zwischen Prägewalze und Folie verwendet wurde. Nach dem Präg- und Kaschiervorgang wurde das Prägepapier wieder abgezogen. Die Struktur auf der Verbundfolie war wesentlich schwächer ausgeprägt, so daß die verwendeten Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit wesentlich gleichmäßiger ausgerichtet waren und somit der neue Farbeffekt wesentlich schwächer auftrat.

20

Vergleichsbeispiel

[0025] Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß statt der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit ein Interferenzpigment (Iridin® 219, erhältlich bei Merck, Darmstadt) in gleicher Konzentration verwendet wurde. Bei gleicher Strukturierung waren keine unterschiedlichen Farbschattierungen an bestimmten Stellen der Erhebungen zu beobachten, sondern lediglich 25 bei stark unterschiedlichen Betrachtungswinkeln auf der ganzen Fläche unabhängig von der Strukturierung. Die verwendeten Interferenzpigmente zeigen einen Farbflip, jedoch im Gegensatz zu den Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, hergestellt nach EP-A-686 674, erst bei stark unterschiedlichen Beleuchtungs-/Betrachtungskonfigurationen, so daß eine wesentlich unterschiedlichere Ausrichtung der Einzelpigmente erforderlich ist, um vergleichbare Effekte an bestimmten Stellen der Erhebungen zu erzielen.

40

Beispiel 2

Polymerlegierung

Anwendungsbeispiel

Crash-Pad-Folien/flexible tiefziehfähige Mehrschicht-Kunststoff-Folie für KFZ

Rezeptur

a) 100 Tl. Polyvinylchlorid käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinolit® H 70 DF bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,

60 Tl. Weichmacher käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinolit® DIDP bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,

2,5 Tl. Stabilisator käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Bärostat® BZ 555 bei der Fa. Bärlocher, München,

1 Tl. RuBpaste käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Sicotop® schwarz bei der Fa. BASF, Ludwigshafen,

b) 100 Tl. Polyvinylchlorid käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinolit® H 70 DF bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,

60 Tl. Weichmacher käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinolit® DIDP bei der Fa. Vinnolit GmbH,

Ismating,

2,5 Tle. Stabilisator käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Sicostab® 241 bei der Fa. BASF, Ludwigshafen,

0,5 Tle. Antioxidantien käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Irganox® 1010 bei der Fa. CIBA-Additive, Bensheim,

0,2 Tle. UV-Absorber käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Tinnivin 312 bei der Fa. CIBA-Additive, Bensheim

10 Tle. plättchenförmiger Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit (Korndurchmesser 10 bis 45 µm).

[0026] Die plättchenförmigen Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit wurden hergestellt wie in Beispiel 4 von EP-A-686 674 beschrieben, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Pigmentfraktion durch 5minütige Mahlung in einer Universalmühle und anschließendes Sieben mit einem Analysensieb mit einer Maschenweite von 40 µm gewonnen wurde.

Mischungsaufbereitung

[0027] Die Bestandteile der Rezeptur a und b wurden jeweils für sich in einem Flügelmischer (Fa. Henschel) so lange gemischt, bis sie eine Temperatur von 120°C (3600 Upm) erreicht haben. Anschließend wurde die Mischung auf 40°C abgekühlt (600 Upm).

[0028] Die Mischung a) wurde dann in einem Planetenwalzenextruder (Fa. Ide) bei 180°C vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,5 mm (Kalandergeschwindigkeit 2 m/min.) verarbeitet.

[0029] Anschließend wurde Mischung b) wie oben beschrieben vorplastifiziert, auf einem Bersdorff-L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,5 mm (Kalandergeschwindigkeit 2 m/min.) verarbeitet.

[0030] Die Folie aus Mischung b) (Folientemperatur 190°C) wurde auf die Folie aus Mischung a) (Folientemperatur ca. 190°C) aufkaschiert. Man erhält eine Folie mit 1,0 mm Folienstärke. Die so erhaltene Verbundfolie wurde gleich anschließend um eine Prägewalze geführt (Folie B) auf Prägewalze anliegend (Aufpreßdruck 5 N/mm²), wobei die Prägewalze ein lederartiges Muster (Dimension der Vertiefung: ca. 0,1-0,3 mm, Flächenausdehnung ca. 0,5-5 mm²) hatte.

[0031] Anschließend wird die so hergestellte Folie bei 180°C im Tieftiebverfahren (Tieftiebanlage von Fa. Kiebel in Freilassing) mechanisch mit einem Stempel geformt und abgekühlt.

Weich-PVC

0,7 Tle. Printex® V

Thermoplastisch

0,01 Ti. Kieselsäure käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK H20, Fa. Wacker, München

Beispiel 3

Mischungsaufbereitung

Anwendungsbeispiel

[0032] Die Bestandteile der Rezeptur (außer Kieselsäure) wurden in einem Flügelmischer (Fa. Henschel) solange gemischt, bis eine Temperatur von 120°C erreicht wurde. Die Mischung wurde anschließend auf 45°C abgekühlt. Dann wurde die Kieselsäure zugegeben und auf 40°C weiter abgekühlt. Die Mischung wurde dann in einem Planetenwalzenextruder (Fa. Ide) bei 185°C vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalander aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,5 mm (Kalandergeschwindigkeit 2 m/min.) verarbeitet.

[0033] In die noch heiße Folie werden Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit (hergestellt wie in Beispiel 3, EP-A-686 674 beschrieben, mit dem Unterschied, daß keine Mahlung und Siebung erfolgte) folgendermaßen eingesetzt:

Mit Hilfe einer Labortellerrinne (Fa. AHG – Frankfurt/Main) wurden die Pigmente in variablen Mengenkonzentrationen auf die Folie aufgetragen, indem die Rütteltrinne mit unterschiedlichen Rüttelfrequenzen betrieben wurde. Die Menge der auf einen m² Folie aufgetragenen Pigmente wurde dabei zwischen 0 und 10 g/m² eingestellt.

Effektsbeschreibung

[0034] An denjenigen Stellen der Folie, die mit hohen Pigmentmengen (5–10 g/m²) versehen wurden, ist bei steilem Betrachtungswinkel ein Farbverlauf von weiß nach rot zu beobachten, der bei flachem Beobachtungswinkel in einen Farbverlauf von weiß nach grün übergeht. An den anderen Stellen der Folie, die mit niedrigeren Pigmentmengen versehen waren (0–5 g/m²) ist lediglich ein Farbflop von rot nach grün zu sehen. Die weiße Farberscheinung führt dabei von einem Überlagern einzelner Pigmentpartikel her, da an diesen Stellen eine homogene Ausrichtung der Pigmente aufgrund der hohen lokalen Pigmentkonzentration nicht mehr möglich ist. An denjenigen Folienstellen, deren Pigmentkonzentration 5–6 g/m² betrug, ist ein besonders ausgeprägter Farbefekt mit Farbflop von rot nach grün zu beobachten, da dort die Pigmente einheitlich ausgerichtet sind und die Folie mit einem hohen Pigmentbedeckungsgrad (> 60% der Fläche) versehen war.

[0035] Anschließend werden die eingesetzten Pigmente mittels einer glatten Walze eingeprägt.

[0036] Aus der so hergestellten Folie können in der gewohnten Art und Weise zu Halzeugen oder Fertigartikel weiterverarbeitet werden (z. B. Uhrbänder werden ausgestanzt und verschweißt).

Uhrband

Beispiel 4

Rezeptur

Hart-PVC

Gießfolien

Anwendungsbeispiel

Relief

100 Tle. Vinnolit® VH 315/100

Rezeptur

90 Tle. Vinnolit® DIDP

a) 50 Tle. Vinnolit® SA 3060/10

2,5 Tle. Bärostab® BZ55

b) 40 Tle. Vinnolit® H 60 D

10 Tle. Modifier (Kane® B 22, Fa. Kaneka – Westerlo-Oeveel, Belgien)
 1,5 Tle. Hostastab® SnS 10
 0,5 Tle. Loxiol® G16
 0,5 Tle. Wachs I;
 0,5 Tle. Printex® V
 b) 50 Tle. SA 3060/10
 40 Tle. Vinnolit® H60 DS
 10 Tle. Modifier (Kane® B 22)
 1,5 Tle. Hostastab® SnS 10
 12 Tle. plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit

[0037] Die plättchenförmigen Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit wurden hergestellt wie in Beispiel 4 von EP-A-686 674 beschrieben, mit dem Unterschied, daß 3,4 g statt 2,8 g der roten Farbmischung und 0,6 g statt 1,2 g der blauen Farbmischung verwendet wurde und die eingesetzte Pigmentfraktion nicht gemahlen und gesiebt wurde.

400 Tle. THF Lösungsmittel

Mischungsaufbereitung

Mischung a)

25

[0038] Die Bestandteile der Rezeptur wurden in einem Flügelmischer der Fa. Henschel solange gemischt, bis eine Endtemperatur von 110°C erreicht wurde. Anschließend wurde auf 40°C abgekühlt.

30

Mischung b)

[0039] Alle Komponenten wurden in einen Behälter mit einem IKA-Laborextruder gerührt, bis das SA 3060/10, H 60 DS und Kane® B 22 in THF vollständig aufgelöst sind.

[0040] Die Mischung a) wurde dann in einem Planetenwalzenextruder (Fa. Ide) bei 180°C vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,3 mm (Kalandergeschwindigkeit 0,2 m/min.) verarbeitet.

[0041] Anschließend wird Lösung b) auf Folie a) folgendermaßen aufgebracht:

Mit Hilfe eines Pinsels wird Lösung b) in einer Aufzugsmenge von 100 g pro m² Folienfläche aufgetragen. Durch das in Lösung b enthaltene Lösungsmittel THF wird die Folie a) angelöst, so daß sie sich reißfertig verwirft, da lokale Spannungsunterschiede auftreten infolge unterschiedlich ausgeprägtem Lösen von Folienbestandteilen durch THF aufgrund unterschiedlicher lokaler THF-Konzentration auf der Folie bedingt durch die manuelle Auftragung mit Hilfe eines Pinsels. Durch die lokal unterschiedlichen Verwirrungen der Folie werden die Pigmente unterschiedlich ausgerichtet und überlagern sich teilweise an denjenigen Stellen der Folie, an denen Lösung b) in der Folie sich aufkonzentriert hat. Dadurch entsteht ein bisher unerreichtes Farbenspiel: Bei steilem Beobachtungswinkel wechseln sich goldene, schwarze, weiße und grüne Stellen ab. Unter flachem Beobachtungswinkel überwiegen die grünen Anteile gefolgt von schwarzen, goldenen und weißen Stellen.

[0042] Die weißen Stellen röhren dabei von gestapelten, nicht nach dem Mosaikprinzip einheitlich ausgerichteten Pigmenten her, die schwarzen Stellen sind ohne Pigmente, während die farbigen Bereiche der Folie jeweils von einheitlich ausgerichteten Pigmenten stammen.

Vergleichsbeispiel

[0043] Es wurde wie im Ausführungsbeispiel verfahren mit dem Unterschied, daß die Folie aus Rezeptur a) folgendemmaßen hergestellt wurde:

100 Tle. Polyethylen (IID Daplen® MS 6591-95, Fa. ÖMV, Burghausen)
 0,5 Tle. Printex® V
 Mischung im 10 Henschelmischer 5 min. bei Raumtemperatur. Die Vorplastifizierung erfolgte wie im Ausführungsbeispiel beschrieben mit dem Unterschied, daß eine Temperatur von 170°C verwendet wurde.

[0044] Im Gegensatz zum Ausführungsbeispiel wird die Polyethylenfolie durch das THF der Lösung b) nicht gelöst, so daß keine Verwirrungen der Folie auftreten. Damit sind die Pigmente durch das Aufstreichenverfahren gleichmäßig auf die Folie ausgerichtet, so daß ein über die gesamte Folienfläche einheitlicher Farbeindruck mit einem Farbumschlag von gold nach grün entsteht. Dieser einheitliche Farbeindruck ist in EP 686674 beschrieben und entspricht dem dort zitierten Mosaikprinzip.

Patentansprüche

Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit nach ihrem Einbringen in die Matrix gezielt raum- und/oder flächenselektiv in der Matrix verkippt werden, wobei

die Verkippung der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix erfolgt, oder

die Verkippung der Helixachse der Pigmente mit vom Beobachtungswinkel abhängiger Farbigkeit durch gezielte An- oder Abreicherung der Pigmente in der Matrix erfolgt, oder

die Verkippung der Helixachse der Pigmente mit vom Beobachtungswinkel abhängiger Farbigkeit durch Verwendung von Pigmenten unterschiedlicher Konzentration in der Matrix erfolgt.

45

50

55

60

65